

УДК 549.74

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-492-497

А.А. Кетов^{1,2}, Ю.И. Некрасова¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЖУЩИХ СВОЙСТВ СУЛЬФАТНЫХ МАГНЕЗИАЛЬНО-КАЛЬЦИЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ДОЛОМИТОВЫХ ОТВАЛОВ

Исследованы вяжущие свойства композиций на основе гидратированного каустического доломита и растворов серной кислоты. Выявлены условия образования композиционных материалов.

Ключевые слова: доломит; термическое разложение; двойной гидроксид; серная кислота; вяжущие свойства

A.A. Ketov, Yu.I. Nekrasova

Perm State University, Perm, Russia

THE STUDY OF BINDING PROPERTIES OF SULFATE MAGNESIUM-CALCIUM COMPOSITIONS PREPARED FROM DOLOMITE DUMPS

Binding properties of compositions based on hydrated caustic dolomite and sulphuric acid solutions were investigated. The conditions for formation of composite materials were found.

Keywords: dolomite; thermal decomposition; double hydroxide; sulfuric acid; binding properties

Введение

В г. Сатка в отвалах комбината «Магнезит» скопилось свыше 150 млн тонн вскрышных доломитовых пород, занимающих огромные площади плодородных земель, что оказывает отрицательное воздействие на окружающую среду, к тому же содержание отвалов связано с огромными затратами [1]. Наиболее рациональным методом снижения воздействия отходов производства и потребления на объекты окружающей среды можно считать переработку таких отходов в экологически безопасные строительные материалы, основанные на концепции зеленого строительства [2, 3].

Доломит представляет собой двойной карбонат магния и кальция. На Саткинском месторождении магнезита, карбоната магния, доломит представляет собой отход производства. Технически чистые оксид магния и эквимолярная смесь оксидов магния и кальция могут быть получены соответственно из магнезита и доломита Саткинского месторождения. Оксид магния без примесей карбонатов из магнезита образуется при термообработке выше $760\div 770^{\circ}\text{C}$. Термическое разложение карбоната магния и карбоната кальция в доломите происходит при отличающихся температурах, но технически остановить процесс на стадии получения смеси карбоната кальция и оксида магния не представляется возможным. Эквимолярная смесь оксидов кальция и магния из доломита без примесей карбонатов образуется при термообработке выше 912°C [4].

В литературе имеется описание ряда технических решений получения вяжущих композиций на основе доломита. Так совместный обжиг измельченного доломита с дисперсным алюмосиликатным компонентом в виде глины

всего при 750°C приводит к образованию высокоосновных силикатов, склонных гидравлическому твердению [5].

Вместе с тем, наиболее известным вариантом получения вяжущих композиций на основе доломита является обжиг минерала при температурах, недостаточных для термической диссоциации карбоната кальция, но обеспечивающих образование карбоната магния. Дальнейшая переработка полученного материала производится по схеме магнезиального вяжущего, а карбонат кальция играет роль инертного заполнителя. В рамках этой схемы предполагается, что оксид кальция, образующийся при термическом разложении кальциевой составляющей доломита, в дальнейшем приводит к разрушению камня из такого вяжущего. С целью максимального разделения этапов термического разложения доломита предлагается применение добавок-интенсификаторов обжига [6, 7]. Использование таких добавок при обжиге доломита и магнезитов позволяет снизить температуру разложения MgCO_3 и увеличить интервал между декарбонизацией магниевой и кальциевой составляющих при обжиге доломита. В результате температура обжига может варьироваться не менее, чем на 50°C .

В связи с технической сложностью поддержания в реальных промышленных условиях такого узкого температурного интервала и необходимостью дополнительного помола получающегося продукта, представляется целесообразным рассмотреть возможность получения вяжущих композиций из доломита, обожженного при температурах выше интервала разложения двойного карбоната, то есть получения вяжущих композиций на основе эквимо-

лярного двойного оксида магния-кальция. Для решения этой задачи предложено затворение суспензии гидроксидов магния-кальция раствором серной кислоты. Предполагается, что в этом случае твердение композиции происходит для магниевой составляющей по магниезиальному типу через образование основных сульфатов магния, а кальциевой составляющей – по гипсовому типу через формирование гидратов сульфата кальция. Поэтому задачей настоящей работы являлось исследование взаимодействия гидроксидов магния и кальция с раствором серной кислоты с целью получения вяжущей композиции.

Экспериментальная часть

Исследовали магнезит и доломит Саткинского месторождения, химический состав которого приведен ранее [4]. Титрометрические исследования проводили с помощью прибора АНИОН-7000. Прессование образцов и определение прочности на сжатие осуществляли на прессе испытательном гидравлическом малогабаритном ПГМ-1500МГ4.

Результаты и обсуждение

Доломит Саткинского месторождения с размером кусков 1÷5 см подвергли термообработке в муфельной печи при 950°С в течение двух часов. Полученный каустический доломит, представляющий собой эквимольную смесь оксидов магния и кальция, затворили

водой в соотношении 1:0,5 (мас.), что на 33 % (мас.) превышает стехиометрическую потребность оксидов в воде для процесса гидратации. Реакция гидратации протекала с активным экзотермическим эффектом вследствие чего избыток воды удалился в виде пара и в результате был получен рыхлый порошок белого цвета. Отклонение от стехиометрии полученной эквимольной смеси гидроксидов оказалось 1,1% (мас.), поэтому, с учетом имеющихся в сырье примесей, можно считать полученный порошок эквимольной смесью гидроксидов магния и кальция.

Для получения магниезиально-гипсовой вяжущей композиции предложено затворение раствором серной кислоты полученной смеси гидроксидов. В данном случае компоненты композиции имеют существенно отличающуюся кислотность среды, в отличие от традиционных вяжущих композиций, когда затворение происходит водой или растворами солей. Поэтому было высказано предположение о решающей роли кислотности получаемой среды на прочностные свойства готового композиционного материала. Для проверки этого предположения проведено титрование раствора серной кислоты порошком двойного гидроксида магния-кальция. Результаты исследования представлены на рис. 1.

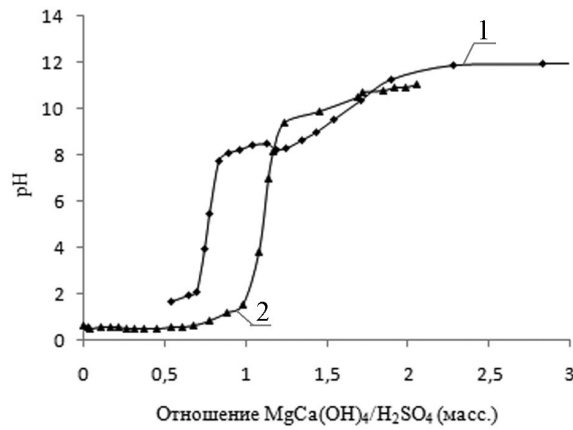


Рис. 1. Зависимость кислотности среды pH от соотношения (% мас.) двойного гидроксида магния-кальция и серной кислоты при титровании суспензии двойного гидроксида кислотой (кривая 1) и раствора кислоты порошком двойного гидроксида (кривая 2).

Образование петли гистерезиса вероятно связано с торможением реакции нейтрализации вследствие образования на поверхности частиц двойного гидроксида нерастворимых соединений. Другой особенностью полученных зависимостей является медленное изменение кислотности среды при значениях массового отношения двойного гидроксида к серной кислоте выше $0,8 \div 1,2$, что может быть связано с образованием буферных растворов на основе сильной кислоты и слабого основания.

На кривых также наблюдается слабо выраженная ступень при pH $8,2 \div 10,4$. Возможно,

эта особенность может быть связана с образованием основных сульфатов, которые являются основой для получения вяжущих композиций по магнезиальному механизму. Для проверки этого предположения исследовали прочность композиций с различным соотношением двойного гидроксида магния-кальция и серной кислоты. Пасты с содержанием свободной воды 20 % (мас) выдерживали в течение 2 суток при $80^\circ C$, после чего определяли предел прочности на сжатие. Результаты исследований представлены на рис. 2.

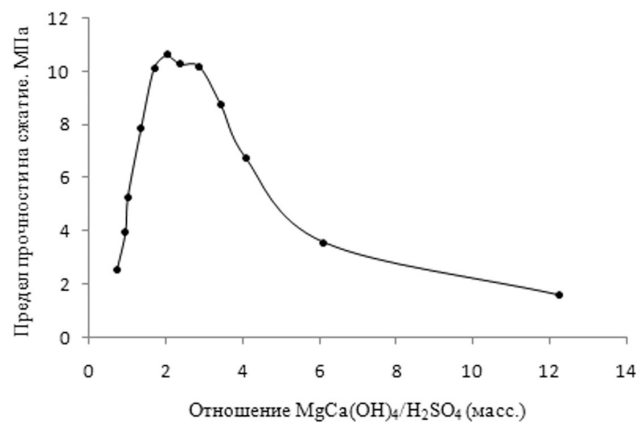


Рис. 2. Зависимость предела прочности на сжатие (МПа) композиций от соотношения (% мас) двойного гидроксида магния-кальция и серной кислоты после выдержки в течение 2 суток при $80^\circ C$

Зависимость прочности от соотношения компонентов имеет ярко выраженный максимум в области соотношения 1,5÷3,0, что соотносится с образованием основных солей при pH выше 10. Дальнейшее увеличение количества гидроксидов в композиции приводит к снижению прочности, что может быть объяснено отсутствием у чистых гидроксидов вяжущих свойств.

Заключение

Показано, что технически чистая эквимоллярная смесь оксидов магния и кальция может быть получена термическим разложением доломита при 950°C с последующим затворением каустического доломита водой в отношении 1:0,5 (% мас). Для создания вяжущих композиций из полученной смеси возможно затворение ее раствором серной кислоты при соотношениях, обеспечивающих образование основных солей в слабощелочной области

Полученные вяжущие композиции обеспечивают создание вяжущих композиций при соотношении двойного гидроксида магния-кальция и серной кислоты 1,5÷3,0. Образование этих композиций происходит при pH выше 10, вероятно вследствие образования основных сульфатов.

Получаемые композиционные материалы на основе доломита обладают прочностью, позволяющей рекомендовать их для производства строительных материалов, а предложенный метод может быть положен в основу технологии переработки вскрышных доломитовых пород.

Библиографический список

1. Носов А.В., Черных Т.Н., Крамар Л.Я. Комплексное использование доломитов при производстве твердеющих закладочных

смесей // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: сб. статей. Оренбург. 2014. С. 740-744.

2. Теличенко В.И. От принципов устойчивого развития к «зеленым» технологиям // Вестник МГСУ. 2016. № 11. С. 5-6.
3. Теличенко В.И. От экологического и «зеленого» строительства к экологической безопасности строительства // Промышленное и гражданское строительство. 2011. № 2. С. 47-51.
4. Красновских М.П., Кетов А.А., Кетов Ю.А., Вайсман Я.И. Термическое разложение магнезита и доломита Саткинского месторождения // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. № 2. С. 145-151.
5. Ширинзаде И.Н. Малоэнергетическая технология глино-доломитовых композиционных материалов // Химическая промышленность сегодня. 2010. № 3. С. 26-30.
6. Носов А.В., Черных Т.Н., Крамар Л.Я., Гамалий Е.А. Высокопрочное доломитовое вяжущее // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2013. Т. 13. № 1. С. 30-37.
7. Черных Т.Н., Носов А.В., Гамалий Е.А., и др. Способ получения доломитового вяжущего // Патент РФ 2506235. МПК С04В9/20. Заявл. 14.08.2012. Опубл. 10.02.2014

References

1. Nosov A.V., Shernih T.N., Kramar L.I. (2014) "Comprehensive using of dolomite in the production of the hardening filling mixtures", *University complex as a regional center of education, science and culture: collection of articles*, Orenburg, pp. 740-744. (In Russ.).
2. Telichenko V.I. (2016) "From the principles of sustainable development to "green" technologies", *Vestnik MGSU*, no 11, pp. 5-6. (In Russ.)
3. Telichenko V.I. (2011) "From Ecological and Green Construction to Ecological Safety of Construction", *Industrial and Civil Engineering*, no 2, pp. 47-51. (In Russ.)

4. Krasnovskikh M.P., Ketov A.A., Ketov I.A., Vaisman I.I. (2017) "Thermal decomposition of Satka field magnesite and dolomite", *Bulletin of Perm University. Series "Chemistry"*, no 2, pp. 145-151. (In Russ.)
5. Sirinzade I.N. (2010) "An energy-saving technology clay-dolomite composite materials", *Chemical industry today*, no. 3, pp. 26-30. (In Russ.)
6. Nosov A.V., Chernih T.N., Kramar L.I., Gamalii E.A. (2013) "Extra strong dolomitic bonding substance", *Bulletin of South Ural State University. Series " Construction and architecture "*, no. 1, pp. 30-37. (In Russ.)
7. Chernih T.N., Nosov A.V., Gamalii E.A., Kramar L.I., Orlov A.A., Zimitch V.V., Trofimov B.I. "A method of producing of a dolomitic binder" *Patent RU 2506235*. МПК C04B9/20. (In Russ.)

Об авторах

А.А. Кетов
д.т.н., профессор,
кафедра неорганической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский универ-
ситет»
614990, г.Пермь, ул. Букирева 15

Ю.И. Некрасова
магистр, кафедра неорганической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский универ-
ситет»
614990, г.Пермь, ул. Букирева 15

About the authors

A.A. Ketov
Doctor of Science, Professor,
Department of inorganic chemistry.
Perm State University,
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Iu.I. Nekrasova
master's degree, Department of inorganic chem-
istry Perm State National Research University,
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia

Информация для цитирования

Кетов А.А., Некрасова Ю.И. Исследование вяжущих свойств сульфатных магниезально-кальциевых композиций, получаемых из доломитовых отвалов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 4. С. 492-497. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-492-497.

Ketov A.A., Nekrasova Iu.I. Issledovanie viazhushchikh svoistv sulfatnykh magnezialno-kaltsievyykh kompozitsii, poluchaemykh iz dolomitovykh otvalov [The study of binding properties of sulfate magnesium-calcium compositions prepared from dolomite dumps] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» = Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 4. P. 492-497 (in Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-4-492-497.